

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 39 14912 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:
C 08 G 77/06
C 08 G 77/10
G 05 D 24/00

②① Aktenzeichen: P 39 14 912.9
②② Anmeldetag: 5. 5. 89
④③ Offenlegungstag: 8. 11. 90

DE 3914912 A1

⑦① Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

⑦② Erfinder:
Schuster, Johann, Dr., 8261 Emmerting, DE; Wöhrl,
Helmut, 8261 Mehring, DE; Trajer, Werner, 8269
Burgkirchen, DE; Ascher, Hans, 8392 Erlauzwiesel,
DE; Müller, Horst, Dr., 8261 Emmerting, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularen Organosiliciumverbindungen

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularen Organosiliciumverbindungen, bei dem die Viskosität der Reaktionsmasse Regel- bzw. Steuergröße ist und das durch Abweichung vom Viskositätssollwert identifizierte Fehlpolymer automatisch ausgeschleust wird, wobei das ausgeschleuste Fehlpolymer kontinuierlich aufgearbeitet und in den Reaktionsraum rückgeführt wird.

DE 3914912 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularen Organosiliciumverbindungen.

Es ist seit längerem bekannt, hochmolekulare Siliciumverbindungen kontinuierlich herzustellen. Hierzu sei beispielsweise auf US-PS 45 51 515 (M.J. Herberg et al., General Electric Company; ausgegeben am 5. November 1985), US-PS 38 39 388 (S. Nitzsche et al., Wacker-Chemie GmbH, München; ausgegeben am 1. Oktober 1974) und DD-PS 70 390 (H. Ocker, Werner & Pfleiderer, Stuttgart; ausgegeben am 20. Dezember 1969) bzw. der entsprechenden GB 11 74 219 verwiesen.

Diese Verfahren haben alle den Nachteil, daß es kaum möglich ist, über einen längeren Zeitraum Endprodukte mit einer konstanten Viskosität zu erhalten. Diese Abweichung der Viskosität des Endprodukts von der sogenannten Zielviskosität wird dann im allgemeinen in einem separaten Verfahrensschritt durch Vermischen mit Organosiliciumverbindung niedrigerer bzw. höherer Viskosität korrigiert. Dies geschieht meistens in einem Chargenmischer. Dabei werden hochmolekulare Organosiliciumverbindungen mit einer von Charge zu Charge schwankenden, breiten Molekulargewichtsverteilung erhalten, was sich im allgemeinen negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Folgeprodukte auswirkt.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularen Organosiliciumverbindungen bereitzustellen, das es erlaubt, hochmolekulare Organosiliciumverbindungen mit nahezu 100%-iger Ausbeute herzustellen und welches sicherstellt, daß das jeweilige Endprodukt genau bestimmte Eigenschaften, wie etwa Viskosität und Molekulargewichtsverteilung, aufweist. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularen Organosiliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Reaktionsmasse Regel- bzw. Steuergröße ist und das durch Abweichung vom Viskositätsollwert identifizierte Fehlpolymer automatisch ausgeschleust wird.

Die Herstellung der hochmolekularen Organosiliciumverbindung erfolgt vorzugsweise durch Kondensations- und/oder Äquilibrierungsreaktionen von Organosiliciumverbindungen, die Si-gebundenen Sauerstoff enthalten, besonders bevorzugt durch Kondensationsreaktion.

Kondensationsreaktionen von Organosiliciumverbindungen, die Si-gebundenen Sauerstoff enthalten, sind insbesondere die Reaktionen von zwei Si-gebundenen Hydroxylgruppen unter Austritt von Wasser, ferner beispielsweise die Reaktion einer Si-gebundenen Hydroxylgruppe mit einer Si-gebundenen Alkoxygruppe unter Austritt von Alkohol oder mit Si-gebundenem Halogen unter Austritt von Halogenwasserstoff.

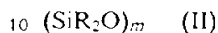
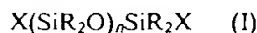
Unter Äquilibrierungsreaktionen werden die Umlagerungen von Siloxanbindungen bis zur Einstellung eines Gleichgewichts der Anordnung von Siloxaneinheiten verstanden.

Kondensations- und Äquilibrierungsreaktionen verlaufen häufig gleichzeitig.

Organosiliciumverbindungen, die Si-gebundenen Sauerstoff enthalten, sind vorzugsweise lineare oder im wesentlichen lineare Diorgano(poly)siloxane mit Si-gebundenen Hydroxylgruppen und/oder durch Triorgano-siloxygruppen endblockierte Diorgano(poly)siloxane,

gegebenenfalls im Gemisch mit cyclischen Diorgano(poly)siloxanen.

Organosiliciumverbindungen, auf die das erfindungsgemäße Verfahren angewendet werden kann, sind allgemein bekannt und werden häufig durch die allgemeinen Formeln



wiedergegeben.

In diesen Formeln bedeutet R gleiche oder verschiedene, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, X Hydroxylgruppe eine Alkoxygruppe, Chlor oder die Gruppe $-OSiR_3$, wobei R die vorstehend dafür angegebene Bedeutung hat, n 0 oder eine ganze Zahl von mindestens 1 und m eine ganze Zahl im Wert von 3 bis 60.

Obwohl durch die häufig verwendeten Formeln nicht dargestellt, können bis zu 5 Molprozent der Diorganosiloxaneinheiten durch andere, meist jedoch nur als mehr oder weniger schwer vermeidbare Verunreinigungen vorliegende Siloxaneinheiten, wie $RSiO_{3/2}$ - und/oder $SiO_{4/2}$ -Einheiten, ersetzt sein, wobei R die vorstehend dafür angegebene Bedeutung hat.

Beispiele für einwertige Kohlenwasserstoffreste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl- und sec.-Butylrest, Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest, und Arylreste, wie der Phenyl- und der Naphthylrest.

Beispiele für einwertige, substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind Cyanalkylreste, wie der β -Cyanethylrest, Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluorpropylrest, und Halogenarylreste, wie o-, m- und p-Chlorphenylreste.

Wegen der leichten Zugänglichkeit sind vorzugsweise 80% der Anzahl der Reste R Methylreste, wobei die verbleibenden Reste R vorzugsweise Vinyl- und/oder Phenylreste sind.

Die Viskosität der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organo(poly)siloxane liegt vorzugsweise zwischen 10 und 1000 mm²/s bei einer Temperatur von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 50 und 300 mm²/s. Solche Organo(poly)siloxane werden meist als unmittelbare Produkte bei der Hydrolyse der entsprechenden Organochlorsilane erhalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden besonders bevorzugt Organo(poly)siloxane der allgemeinen Formel (I) mit X gleich Hydroxylgruppe eingesetzt.

Die obigen Ausführungen im Zusammenhang mit der Bedeutung von R bzw. X gelten in vollem Umfang auch für die SiC-gebundenen organischen Reste bzw. für die Si-gebundenen Reste der anderen Organosiliciumverbindungen.

Die eingesetzten Katalysatoren können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die gleichen sein, wie bei den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Organosiliciumverbindungen.

Beispiele für die Kondensations- sowie die Äquilibrierungsreaktion fördernden Katalysatoren sind Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure, Eisen(II)-chlorid, Aluminiumchlorid, Bortrifluorid, Zinkchlorid, Kaolin, saure Zeolithe, sulfonierte Kohle, Alkalihydroxide, insbesondere Kalium- und Cäsiumhydroxid, Alkalialkoholate, quaternäre Ammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid,

Benzyltrimethylammoniumbutylat, β -Hydroxyethyltrimethylammonium-2-ethylhexoat, quaternäre Phosphoniumhydroxide, wie Tetra-n-butylphosphoniumhydroxid und Tri-n-butyl-3-(tris(trimethylsiloxy)silyl)-n-propyl-phosphoniumhydroxid, Alkalisiloxanolate und Ammoniumorganosiloxanolate, wie Benzyltrimethylammoniummethylsiloxanolat, und Phosphor-Stickstoff-Verbindungen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, wie sie beispielsweise aus DE-PS 9 30 481 (S. Nitzsche et al., Wacker-Chemie GmbH; ausgegeben am 23. Juni 1955) bekannt sind, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird dabei Phosphornitridchlorid eingesetzt.

Die angewendeten Mengen an Katalysator können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die gleichen sein, wie bei den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Organosiliciumverbindungen.

Vorzugsweise werden Katalysatoren zur Förderung von Kondensations- und/oder Äquilibrationsreaktionen von Organosiliciumverbindungen, die Si-gebundenen Sauerstoff enthalten, in Mengen bis zu 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der zu kondensierenden und/oder zu polymerisierenden Organosiliciumverbindung, eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Phosphornitridchlorid zur Förderung von Kondensations- und/oder Äquilibrationsreaktionen in Mengen von 2 bis 100 Gewichtsppm, bezogen auf das Gewicht der zu kondensierenden und/oder zu polymerisierenden Organosiliciumverbindung, eingesetzt.

Die angewendeten Temperaturen und Drücke können im erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls die gleichen sein wie bei den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Organopolysiloxanen.

Die Kondensations- und/oder Äquilibrationsreaktionen werden vorzugsweise bei 80° bis 250°C, besonders bevorzugt 130° bis 180°C, durchgeführt.

Die Kondensations- und/oder Äquilibrationsreaktionen können bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also 900 bis 1100 hPa, durchgeführt werden. Bevorzugt sind jedoch Drücke zwischen 5 und 500 hPa, besonders bevorzugt zwischen 70 und 300 hPa, weil dadurch das bei der Kondensation austretende Reaktionsprodukt, insbesondere Wasser, rascher entfernt und die Kondensation zusätzlich gefördert wird.

Nach Erreichen der gewünschten Viskosität kann die Viskosität der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen, hochmolekularen Organosiliciumverbindung in an sich bekannter Weise konstant gehalten werden. Hierzu sei beispielsweise auf DE-AS 12 62 020 (S. Nitzsche et al., Wacker-Chemie GmbH; ausgegeben am 29. Februar 1968) bzw. der entsprechenden US-PS 33 98 176 und DE-AS 25 24 041 (J. Burkhardt et al., Wacker-Chemie GmbH; ausgegeben am 15. Juni 1978) bzw. der entsprechenden US-PS 42 03 913 verwiesen.

Bei den Kondensations- und/oder Äquilibrationsreaktionen wird beispielsweise das im Produkt verbleibende Phosphornitridchlorid mit Aminen, wie Diethylbenzylamin, Tri-n-butylamin, Triisobutylamin, Triisobutylamin, Dimethylamylamin, Triethylamin, Triphenylamin und Triethanolamin, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 1,5 Mol Amin je Mol der in dem Produkt enthaltenen Phosphornitridchloride, hinsichtlich seiner katalytischen

Aktivität unschädlich gemacht.

Auf diese Weise können insbesondere Diorganopolysiloxane, die bei der Lagerung gleichbleibende Viskosität aufweisen, auch wenn sie nicht durch Triorganosiloxygruppen endblockiert sind, hergestellt werden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Reaktionsapparate können die gleichen sein, wie bei den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Organosiliciumverbindungen. Hierzu sei beispielsweise auf EP-OS 02 37 597 (M. Riederer, Wacker-Chemie GmbH; ausgegeben am 23. September 1987) bzw. der entsprechenden US-PS 45 99 437 und VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, "Polymerreaktionen und reaktives Aufbereiten in kontinuierlichen Maschinen", VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 211 ff verwiesen.

Vorzugsweise werden die Kondensations- und/oder Äquilibrationsreaktionen von Organosiliciumverbindungen, die Si-gebundenen Sauerstoff enthalten, in einer beheizbaren und evakuierbaren Vorrichtung mit einer Förder- und Knet- oder Mischschnecke durchgeführt, wobei die Ausgangsstoffe mittels Dosierpumpe kontinuierlich in den Reaktionsraum eingespeist werden. Die Ausgangsstoffe können dabei einzeln oder im Gemisch eingespeist werden, wobei gegebenenfalls ein kontinuierlich arbeitender, geschlossener Mischer vorgeschaltet werden kann. Nach Durchlaufen einer bestimmten Förder- und Knet- oder Mischstrecke und damit Erreichen der gewünschten höheren Viskosität entsprechend einem höheren Molekulargewicht der Organosiliciumverbindung, kann die Reaktion durch Zudosieren eines Desaktivators, beispielsweise einer Lösung eines Amins zu einer Phosphornitridchlorid enthaltenden Reaktionsmasse, gestoppt werden. Die Reaktionsmasse wird anschließend mit Hilfe einer vakuumdichten Pumpe, beispielsweise einer Zahnradpumpe, aus dem Reaktionsraum ausgetragen.

Die Reaktionsmasse kann außer Organosiliciumverbindung und Katalysator noch Zusatzstoffe, wie Füllstoffe, Pigmente etc., die im Gemisch mit einem oder mehreren Ausgangsstoffen in den Reaktionsraum gelangen oder getrennt an einer beliebigen Stelle der Förder- und Knet- oder Mischstrecke eingespeist werden, enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Viskosität der Reaktionsmasse, vorzugsweise nach dem Verlassen des Reaktionsraumes, mittels einer Viskositätsmeßeinrichtung kontinuierlich gemessen.

Vorzugsweise werden die Viskositätssignale mittels eines Rechners temperatur- und druckkompensiert, besonders bevorzugt auf eine Temperatur von 25°C und einen Druck von 1000 hPa, so daß die Viskositätswerte der Reaktionsmasse am Austrag trotz eventueller Druck- und/oder Temperaturschwankungen direkt miteinander sowie mit der Zielviskosität, die die Spezifikationsgrundlage der hochmolekularen Organosiliciumverbindungen darstellt und im allgemeinen bei Raumtemperatur und dem Druck der umgebenden Atmosphäre angegeben wird, verglichen werden können.

In Abhängigkeit von der Viskosität der Reaktionsmasse werden automatisch zum einen mindestens zwei Absperrorgane, wie beispielsweise Ventile, Kugelhähne und Klappen, die sich vorzugsweise unmittelbar hinter der Viskositätsmeßeinrichtung befinden, geschaltet, wodurch nichtspezifikationsgerechtes Produkt, das sogenannte Fehlpolymer, ausgeblendet wird, und zum anderen Temperatur, Druck und/oder der Massestrom der Komponenten so gesteuert, daß die gewünschte Visko-

sität aufrecht erhalten wird.

Bei reinen Kondensationsreaktionen wird in Abhängigkeit von der Viskosität besonders bevorzugt der Reaktionsdruck gesteuert. Dies hat den Vorteil, daß die Totzeit, die Zeit zwischen Regelvorgang und meßbarer Eigenschaftsänderung der Reaktionsmasse am Viskosimeter, relativ kurz ist.

Bei reinen Äquilibrierungsreaktionen wird über die Viskosität bevorzugt der Massestrom der die Kettenlänge regelnden Organosiliciumverbindung gesteuert.

Falls der Istwert gleich dem Sollwert ist bzw. innerhalb eines vorgegebenen Viskositätsbereichs, bevorzugt Sollwert + 5 Prozent des Sollwerts, liegt, ist der Produktweg zu einem für spezifikationsgerechtes Polymer bestimmten Behälter freigeschaltet. Anderenfalls werden die Absperrorgane so geschaltet, daß das Fehlpolymer, also Polymer mit einem außerhalb des vorgegebenen Viskositätsbereichs liegenden Istwert, nicht in den für spezifikationsgerechtes Produkt bestimmten Behälter gelangt, sondern in einen oder mehrere separate Tank(s) geleitet wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das anfallende Fehlpolymer vorzugsweise in einem gesonderten Verfahrensschritt kontinuierlich aufgearbeitet und in den Prozeß zurückgeführt.

Die Aufarbeitung kann je nach chemischer Zusammensetzung des Fehlpolymeren sowie den an das aufgearbeitete Fehlpolymer gestellten Anforderungen auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen.

Bei Kondensations- und/oder Äquilibrierungsreaktionen muß beispielsweise der im Fehlpolymer enthaltene überschüssige Desaktivator neutralisiert werden. Dies kann im Falle eines basischen Desaktivators, wie beispielsweise einem Amin, durch Zugabe von Säure oder durch Ausheizen erfolgen. Außerdem besteht natürlich die Möglichkeit, das Fehlpolymer unter äquilibrierenden Bedingungen zu modifizieren.

Bei reinen Kondensationsreaktionen beträgt der Anteil an aufgearbeitetem Fehlpolymer im Eduktstrom vorzugsweise je nach Bedarf 0 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht an eingesetzter, niedermolekularer Organosiliciumverbindung, während bei Äquilibrierungsreaktionen der Gewichtsanteil an aufgearbeitetem Fehlpolymer vorzugsweise je nach Bedarf 0 bis 30 Prozent beträgt.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß aufgrund der ständigen Viskositätsüberwachung des Produktstromes Fehlpolymer vom System sofort erkannt und ausgeschleust wird. Deshalb können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hochmolekulare Organosiliciumverbindungen gleichbleibender Qualität kontinuierlich und, da das Fehlpolymer aufgearbeitet und rückgeführt werden kann, mit nahezu 100prozentiger Ausbeute hergestellt werden.

Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, hochmolekularen Organosiliciumverbindungen handelt es sich vorzugsweise um Diorganopolysiloxane mit einer Viskosität zwischen 100 und 100 000 000 mm²/s, besonders bevorzugt zwischen 6000 und 350 000 mm²/s, bei einer Temperatur von 25°C.

Die erfindungsgemäß hergestellten hochmolekularen Diorganopolysiloxane können überall dort eingesetzt werden, wo hochmolekulare Diorganopolysiloxane benötigt werden.

Es ist dies beispielsweise die bekannte Herstellung von Organopolysiloxanelastomeren durch Vermischen von hochmolekularen Diorganopolysiloxanen mit Silici-

umdioxid mit einer Oberfläche von mehr als 50 m²/g und peroxidischen Verbindungen und gegebenenfalls weiteren bei der Herstellung von Organopolysiloxanelastomeren bekannterweise verwendeten Stoffen und Erhitzen der so erhaltenen Massen unter bzw. nach Formgebung.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens soll anhand von Fig. 1 beschrieben werden. α, ω -Dihydroxydiorgano(poly)siloxan (A) wird über einen Mengenregler (7) gegebenenfalls zusammen mit einem Diorgano(poly)siloxan mit Triorganosiloxy-Endgruppen (B), das ebenfalls über einen Mengenregler (6) zugeführt wird, durch den Vorwärmer (8) gepumpt. Kurz vor Eintritt des Gemisches in den Buss-KO-Kneter (9) (Oszillierender Pilgerschrittkneter, Type: KO-Kneter KR 250; Buss AG, CH-4133 Pratteln) wird mittels Dosierpumpe (4) Katalysator (C) zudosiert. Der Unterdruck im Reaktionsraum wird mit Hilfe einer Wasserringpumpe kombiniert mit Dampfstrahlern (19) erzeugt. Vor der Zahnrادpumpe (12) werden mit einer Dosierpumpe (10) über einen Mengenregler (11) Desaktivator (D) sowie gegebenenfalls mit einer Dosierpumpe (18) über einen Mengenregler (20) Zusatzstoffe (E) zudosiert. Nach dem Austrag aus dem Buss-KO-Kneter (9) wird mit einem Viskosimeter (14) (Type: Convimeter, Brabender Meßtechnik KG, D-4100 Duisburg) die Viskosität der Reaktionsmasse kontinuierlich gemessen und die erhaltenen Viskositätswerte sofort mittels Rechner (13) temperatur- und druckkompensiert. In Abhängigkeit von der Viskosität werden folgende Schaltvorgänge ausgelöst:

a) Liegt die Viskosität innerhalb des vorgegebenen Viskositätsbereichs, ist Klappe (15) geschlossen und Klappe (16) gleichzeitig geöffnet, so daß die Produktmasse in den für spezifikationsgerechtes Polymer bestimmten Tank (17) gelangt.

b) Liegt die Viskosität außerhalb des vorgegebenen Viskositätsbereichs, ist Klappe (15) geöffnet und Klappe (16) gleichzeitig geschlossen, so daß die Produktmasse in den für nichtspezifikationsgerechtes Polymer bestimmten Tank (1) gelangt. Gleichzeitig mit dem Schalten der Klappen wird der Reaktionsdruck bzw. der Massestrom der die Kettenlänge regelnden Organosiliciumverbindung (B) so verändert, daß die Abweichung der gemessenen Viskosität vom vorgegebenen Viskositätssollwert korrigiert wird. Die Regelung der Viskosität, des Reaktionsdrucks bzw. des Massestroms der die Kettenlänge regelnden Organosiliciumverbindung erfolgt mit parametrierbaren PID-Reglern (Type: Protronik PE, Hartmann & Braun AG, D-6000 Frankfurt).

Das Fehlpolymer aus Tank (1) wird mit einer Zahnrادpumpe (2) in einen beheizbaren Statikmischer oder eine gerührte Zelle (5) gepumpt, in den auch mittels Dosierpumpe (3) Katalysator (C), welcher überschüssigen Desaktivator neutralisiert, eingespeist wird. Nach Verlassen des Statikmischer (5) wird das aufgearbeitete Fehlpolymer dem Eduktstrom zugeführt.

Anhand der folgenden Beispiele soll die vorliegende Erfindung näher erläutert werden.

Beispiel 1

Herstellung von α, ω -Dihydroxydimethylpolysiloxan

1500 kg/h α , ω -Dihydroxymethyl(poly)siloxan mit einer Viskosität von 100 mPa \times s bei 25°C (A) werden über einen Mengenregler (7) durch den Vorwärmer (8) gepumpt, wobei das Organo(poly)siloxan auf 150°C aufgeheizt wird. Kurz vor Eintritt des Organo(poly)siloxans in den Buss-KO-Kneter (9) werden mittels Dosierpumpe (4) 700 ml/h Katalysatorlösung (C), die aus 0,6 Gewichtsprozent Phosphornitridchlorid und 99,4 Gewichtsprozent Essigsäureethylester besteht, zudosiert. Im Buss-KO-Kneter (9) findet bei einer Temperatur von 160°C und einem Druck von 180 bis 220 hPa die Reaktion statt. Der Unterdruck wird mit Hilfe einer Wasserringpumpe (19) erzeugt. Vor der Zahnradschleife (12) werden mit einer Dosierpumpe (10) über einen Mengenregler (11) 380 ml/h einer Lösung bestehend aus 10 Gewichtsprozent Triisnonylamin und 90 Gewichtsprozent cyclischer Siloxane (Octamethylcyclotetrasiloxan im Gemisch mit Decamethylcyclopentasiloxan) (D) zudosiert, wodurch der Katalysator deaktiviert wird.

Nach dem Austrag aus dem Buss-KO-Kneter (9) wird mit einem in der Austragsleitung installierten Viskosimeter (14) die Viskosität bei einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 2000 hPa kontinuierlich gemessen. Mittels Rechner (13) werden daraus die entsprechenden Viskositätswerte bei 25°C und 1000 hPa berechnet, die auf einem Bildschirm angezeigt werden. In Abhängigkeit von der Viskosität werden folgende Schaltvorgänge automatisch ausgelöst:

a) Liegt die gemessene Viskosität innerhalb des Spezifikationsbereichs von 20 000 \pm 1000 mPa \times s bei 25°C und 1000 hPa wird Klappe (15) automatisch geschlossen und Klappe (16) gleichzeitig geöffnet. Die Produktmasse wird somit in den für spezifikationsgerechtes Polymer bestimmten Tank (17) gepumpt.

b) Liegt die gemessene Viskosität außerhalb des unter a) genannten Spezifikationsbereichs, wird Klappe (16) automatisch geschlossen und Klappe (15) gleichzeitig geöffnet. Die Produktmasse wird dadurch in den für nichtspezifikationsgerechtes Polymer bestimmten Tank (1) gepumpt. Gleichzeitig mit dem Schalten der Klappen wird der Reaktionsdruck so verändert, daß die Abweichung der gemessenen Viskosität vom vorgegebenen Viskositätssollwert korrigiert wird. Ist die gemessene Viskosität zu hoch, wird der Druck erhöht, liegt sie zu niedrig, wird der Druck reduziert. Die Totzeit, die Zeit zwischen Regelvorgang und meßbarer Eigenschaftsänderung der Reaktionsmasse am Viskosimeter beträgt 2 bis 3 Minuten.

Das Fehlpolymer aus Tank (1) wird mit einer Zahnradschleife (2) in einen Statikmischer (5) gepumpt, in den auch mittels Dosierpumpe (3) Katalysatorlösung (C) mit einem Volumenstrom von 100 ml/h eingespeist wird. Der Massestrom des Fehlpolymers beträgt 75 kg/h. Beim Durchlaufen des Statikmischers (5) wird überschüssiges Amin neutralisiert und das Fehlpolymer auf 100°C aufgeheizt. Anschließend wird das aufgearbeitete Fehlpolymer dem Eduktstrom bestehend aus 1500 kg/h (A) zugeführt. Der Anteil des Fehlpolymers im Eduktstrom beträgt je nach Bedarf bis zu 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht an eingesetzter, niedermolekularer Organosiliciumverbindung.

Herstellung von Dimethylpolysiloxan mit Dimethylvinylsiloxy-Endgruppen

α , ω -Dihydroxydimethyl(poly)siloxan mit einer Viskosität von 100 mPa \times s bei 25°C (A) wird über einen Mengenregler (7) zusammen mit einem Dimethyl(poly)siloxan mit Dimethylvinylsiloxy-Endgruppen und einer Viskosität von 20 mm²/s bei 25°C (B), das ebenfalls über einen Mengenregler (6) zugeführt wird, durch den Vorwärmer (8) gepumpt, wobei das Gemisch auf 150°C aufgeheizt wird. Kurz vor Eintritt des Gemisches bestehend aus 400 kg/h (A) und etwa 60 kg/h (B) in den Buss-KO-Kneter (9) werden mittels Dosierpumpe (4) 400 ml/h Katalysatorlösung (C), die aus 3 Gewichtsprozent Phosphornitridchlorid und 97 Gewichtsprozent Essigsäureethylester besteht, zudosiert. Im Buss-KO-Kneter (9) findet bei einer Temperatur von 160°C und einem Druck von 5 hPa die Reaktion statt. Der Unterdruck wird zweistufig mit Hilfe einer Wasserringpumpe kombiniert mit Dampfstrahlern (19) erzeugt. Vor der Zahnradschleife (12) werden mit einer Dosierpumpe (18) über einen Mengenregler (20) 100 ml/h Divinyltetramethylsilazan (E) zudosiert, wodurch der Katalysator deaktiviert wird.

Nach dem Austrag aus dem Buss-KO-Kneter (9) wird mit einem Viskosimeter (14) die Viskosität der Reaktionsmasse bei einer Temperatur von circa 150°C und einem Druck von 2000 hPa kontinuierlich gemessen. Aus den erhaltenen Viskositätswerten werden sofort mittels Rechner (13) die entsprechenden Viskositätswerte bei 25°C und einem Druck von 1000 hPa berechnet, die auf einem Bildschirm angezeigt werden. In Abhängigkeit der gemessenen Viskosität werden folgende Schaltvorgänge automatisch ausgelöst:

a) Liegt die gemessene Viskosität innerhalb des Spezifikationsbereichs von 20 000 \pm 1000 mPa \times s bei 25°C und 1000 hPa wird Klappe (15) automatisch geschlossen und Klappe (16) gleichzeitig geöffnet. Die Produktmasse wird somit in den für spezifikationsgerechtes Polymer bestimmten Tank (17) gepumpt.

b) Liegt die gemessene Viskosität außerhalb des unter a) genannten Spezifikationsbereichs, wird Klappe (16) automatisch geschlossen und Klappe (15) gleichzeitig geöffnet. Die Produktmasse wird dadurch in den für nichtspezifikationsgerechtes Polymer bestimmten Tank (1) gepumpt. Gleichzeitig mit dem Schalten der Klappen wird der Massestrom der die Kettenlänge regelnden Organosiliciumverbindung (B) so verändert, daß die Abweichung der gemessenen Viskosität vom vorgegebenen Viskositätssollwert korrigiert wird. Ist die gemessene Viskosität zu hoch, wird der Massestrom von (B) erhöht, liegt sie zu niedrig, wird der Massestrom von (B) reduziert. Die Totzeit, die Zeit zwischen Regelvorgang und meßbarer Eigenschaftsänderung der Reaktionsmasse am Viskosimeter, beträgt 5 bis 6 Minuten.

Das Fehlpolymer aus Tank (1) wird mit einer Zahnradschleife (2) in einen Statikmischer (5) gepumpt, in den auch mittels Dosierpumpe (3) Katalysatorlösung (C) mit einem Volumenstrom von 100 ml/h eingespeist wird. Der Massestrom des Fehlpolymers beträgt 100 kg/h. Beim Durchlaufen des Statikmischers wird der

NH₃-Überschuß des Fehlpolymer neutralisiert und das Fehlpolymer auf 100°C aufgeheizt. Anschließend wird das aufgearbeitete Fehlpolymer dem Eduktgemisch bestehend aus 400 kg/h (A) und etwa 60 kg/h (B) zugeführt. Der Anteil des Fehlpolymer im Eduktstrom beträgt je nach Bedarf bis zu 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht an eingesetzter, niedermolekularer Organosiliciumverbindung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularen Organosiliciumverbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Viskosität der Reaktionsmasse Regel- bzw. Steuergröße ist und das durch Abweichung vom Viskositätssollwert identifizierte Fehlpolymer automatisch ausgeschleust wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ausgeschleuste Fehlpolymer kontinuierlich aufgearbeitet und in den Reaktionsraum rückgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung von hochmolekularen Organosiliciumverbindungen durch Kondensations- und/oder Äquilibrierungsreaktionen von Organosiliciumverbindungen, die Si-gebundenen Sauerstoff enthalten, erfolgt, wobei niedermolekulare Organosiliciumverbindung, Katalysator und gegebenenfalls Zusatzstoffe kontinuierlich durch einen beheizbaren und evakuierbaren Reaktionsraum, dessen Inhalt mechanisch bewegt wird, gefördert werden und der Katalysator der so erhaltenen Reaktionsmasse gegen Ende der Reaktionsstrecke deaktiviert sowie die Viskosität der Reaktionsmasse kontinuierlich bestimmt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskositätssignale druck- und temperaturkompensiert werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der hochmolekularen Organosiliciumverbindungen durch Kondensationsreaktionen von Organosiliciumverbindungen, die Si-gebundenen Sauerstoff enthalten, erfolgt, wobei die Viskosität der Reaktionsmasse über den Reaktionsdruck geregelt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der hochmolekularen Organosiliciumverbindungen durch Äquilibrierungsreaktionen von Organosiliciumverbindungen, die Si-gebundenen Sauerstoff enthalten, erfolgt, wobei die Viskosität der Reaktionsmasse über den Massestrom der Kettenlänge regelnden Organosiliciumverbindung geregelt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt niedermolekulare Organosiliciumverbindung, Katalysator und gegebenenfalls Zusatzstoffe kontinuierlich durch einen beheizbaren und evakuierbaren Reaktionsraum, dessen Inhalt mechanisch bewegt wird, gefördert werden und der Katalysator der so erhaltenen Reaktionsmasse gegen Ende der Reaktionsstrecke deaktiviert wird, in einem zweiten Schritt die Viskosität der Reaktionsmasse kontinuierlich gemessen sowie

temperatur- und druckkompensiert wird und in Abhängigkeit von der so erhaltenen Viskosität sowohl mindestens ein Verfahrensparameter gesteuert wird als auch mindestens zwei Absperrorgane so geschaltet werden, daß das durch Abweichung vom Viskositätssollwert identifizierte Fehlpolymer automatisch ausgeschleust wird, und in einem dritten Schritt das so erhaltene Fehlpolymer in einem eigens dafür vorgesehenen Reaktionsraum kontinuierlich aufgearbeitet und anschließend dem Eduktstrom zugeführt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskositätssignale auf einen Druck von 1000 hPa und eine Temperatur von 25°C kompensiert werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

Fig. 1

